

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1418—2025

水质 丙烯酰胺的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality—Determination of acrylamide—High performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

本电子版为正式标准文件，由生态环境部标准研究所审校排版。

2025-08-07发布

2026-04-01实施

生态环境部 发布

目 次

前言 II

1 适用范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法原理 1

4 干扰和消除 1

5 试剂和材料 1

6 仪器和设备 2

7 样品 2

8 分析步骤 3

9 结果计算与表示 4

10 准确度 5

11 质量保证和质量控制 6

附录A（资料性附录） 基质效应 7

附录B（资料性附录） 方法的准确度 8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中丙烯酰胺的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中丙烯酰胺的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录 A 和 B 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、浙江省生态环境监测中心。

本标准验证单位：湖北省生态环境监测中心站、江苏省环境监测中心、浙江省杭州生态环境监测中心、浙江省宁波生态环境监测中心、浙江省温州生态环境监测中心和浙江环境监测工程有限公司。

本标准生态环境部 2025 年 8 月 7 日批准。

本标准自 2026 年 4 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 丙烯酰胺的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的溶剂和标准溶液对人体健康有害，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内操作；并按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中丙烯酰胺的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中丙烯酰胺的测定。

进样体积为 10.0 μL 时，丙烯酰胺方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

样品经过滤后，用高效液相色谱-三重四极杆质谱仪检测，根据保留时间、特征离子对及其丰度定性，内标法定量。

4 干扰和消除

具有相近保留时间及相同质荷比的物质对测定会产生干扰，可通过改变流动相或特征离子对等消除干扰。样品中基质效应的计算方法及降低基质干扰的具体方法参见附录 A。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标化合物的纯水。

5.1 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

5.2 甲酸（ HCOOH ）：色谱纯。

5.3 氨水（ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）： $w\in[25\%, 28\%]$ 。

5.4 甲酸水溶液。

准确移取 1.00 mL 甲酸（5.2）于预先加入适量水的 1 L 容量瓶中，用水定容。

5.5 丙烯酰胺标准贮备液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})=100\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按产品说明书要求保存。

5.6 丙烯酰胺标准中间液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})=1.00\text{ mg/L}$ 。

取 100 μL 丙烯酰胺标准贮备液（5.5）于 10 mL 容量瓶中，用甲醇（5.1）定容，混匀。标准中间液于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存，保存期为 60 d。

5.7 丙烯酰胺标准使用液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})=100\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

取 1.0 mL 丙烯酰胺标准中间液（5.6）于 10 mL 容量瓶中，用纯水定容，混匀。临用现配。

5.8 丙烯酰胺内标标准贮备液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}-d_3)=100\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液，CAS 号为 122775-19-3，溶剂为甲醇，按产品说明书要求保存。

5.9 丙烯酰胺内标标准使用液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}-d_3)=1.00\text{ mg/L}$ 。

取 100 μL 丙烯酰胺内标标准贮备液（5.8）于 10 mL 容量瓶中，用甲醇（5.1）定容，混匀。标准使用液于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存，保存期为 60 d。

5.10 针式过滤器：0.22 μm ，滤膜材质为亲水聚四氟乙烯、尼龙膜或玻璃纤维膜。

5.11 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.12 氢型阳离子交换柱：1.0 mL，填料为磺化交联的苯乙烯二乙烯基苯共聚物。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶：100 mL 具聚四氟乙烯衬垫瓶盖的螺口棕色玻璃瓶或棕色具塞磨口瓶。

6.2 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源，具备流动相梯度洗脱和质谱多反应监测功能。

6.3 色谱柱：填料粒径为 1.7 μm ，柱长为 100 mm，内径为 2.1 mm 的 C_{18} 色谱柱，或其他性能相近色谱柱。

6.4 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集样品。用采样瓶（6.1）采集样品，样品应满瓶采集。用甲酸（5.2）或氨水（5.3）调节 pH 值至 4.0~7.0， $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、避光运输和保存，7 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

将样品混匀，用针式过滤器（5.10）过滤，并收集至试管中。准确移取 1.0 mL 处理后试样至样品瓶中，加入 2.0 μL 丙烯酰胺内标标准使用液（5.9），混匀待测。

7.3 空白试样的制备

用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的操作步骤，制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 色谱参考条件

流动相 A：甲酸水溶液（5.4）；流动相 B：甲醇（5.1）；流速：0.3 mL/min；梯度洗脱程序见表 1；进样体积：10.0 μ L；柱温：40 $^{\circ}$ C。

表 1 流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A 体积分数 (%)	流动相 B 体积分数 (%)
0	98	2
1.5	98	2
2.0	5	95
3.0	5	95
4.0	98	2
6.0	98	2

8.1.2 质谱

8.1.2.1 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI），正离子模式；数据采集模式：多反应监测（MRM）；离子化电压：5500 V；离子源温度：550 $^{\circ}$ C；雾化气压力： 3.79×10^5 Pa（55 psi）；辅助加热气压力： 3.79×10^5 Pa（55 psi）；气帘气压力： 2.41×10^5 Pa（35 psi）；多反应监测条件见表 2。

对于不同质谱仪，参数可能存在差异，测定前需要进行优化。

表 2 多反应监测参考条件

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)	驻留时间 (ms)
1	丙烯酰胺	72.0	55.1 ^a	30	15	50
		72.0	44.0 ^b	30	18	50
2	丙烯酰胺- d_3	75.1	58.0 ^a	40	17	50
		75.1	44.0 ^b	40	30	50

注：^a为定量离子，^b为定性离子。

8.1.2.2 质谱调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内校正质谱仪质量轴、灵敏度和分辨率，以确保仪器处于最佳测试状态。

8.2 校准

8.2.1 标准曲线的建立

移取适量的丙烯酰胺标准使用液（5.7）于 10 mL 容量瓶，用水配制不少于 5 个非零浓度点的标准

系列，标准系列质量浓度分别为 0.100 µg/L、0.500 µg/L、2.00 µg/L、5.00 µg/L、20.0 µg/L（此为参考浓度）。取 1.0 mL 溶液置于样品瓶中，加入 2.0 µL 内标使用液（5.9），混匀。由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，按照仪器参考条件（8.1）分析，以丙烯酰胺质量浓度为横坐标，丙烯酰胺的峰面积和对应内标质量浓度乘积与内标峰面积的比值为纵坐标，建立标准曲线。

8.2.2 标准参考谱图

在仪器参考条件（8.1）下，丙烯酰胺及内标的总离子色谱图见图 1。

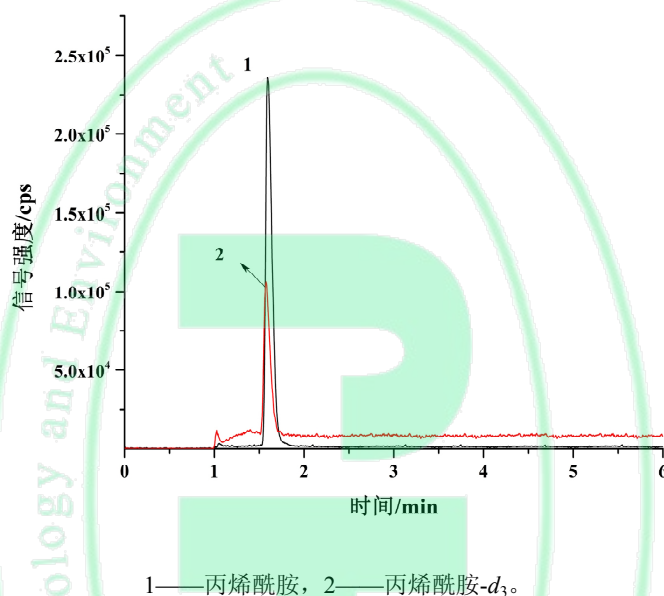


图 1 丙烯酰胺（5.00 µg/L）及内标（2.00 µg/L）的总离子色谱图

8.3 试样测定

按照与标准曲线建立（8.2.1）相同的条件测定试样（7.2）。若试样中丙烯酰胺浓度超出标准曲线的线性范围，则用水稀释样品后，重新制备试样。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的条件测定实验室空白试样（7.3）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

在相同的实验条件下，试样中丙烯酰胺的保留时间与标准样品中的保留时间比较，偏差应小于等于 0.2 min。样品中丙烯酰胺定性离子的相对丰度 K_{sam} 与浓度接近的标准溶液中定性离子相对丰度 K_{std} 比较，偏差符合表 3 规定的最大允许偏差，即可判定为样品中存在丙烯酰胺。

样品中丙烯酰胺定性离子的相对丰度 K_{sam} 按照公式（1）计算：

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

K_{sam} ——样品中丙烯酰胺定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中丙烯酰胺定性离子的峰面积（或峰高）；

A_1 ——样品中丙烯酰胺定量离子的峰面积（或峰高）。

标准溶液中丙烯酰胺定性离子的相对丰度 K_{std} 按照公式（2）计算：

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std2}}}{A_{\text{std1}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

K_{std} ——标准溶液中丙烯酰胺定性离子的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准溶液中丙烯酰胺定性离子的峰面积（或峰高）；

A_{std1} ——标准溶液中丙烯酰胺定量离子的峰面积（或峰高）。

表 3 定性离子相对丰度的最大允许偏差

指标	评价标准			
	$K_{\text{std}} > 50$	$20 < K_{\text{std}} \leq 50$	$10 < K_{\text{std}} \leq 20$	$K_{\text{std}} \leq 10$
K_{sam} 的最大允许偏差（%）	±20	±25	±30	±50

9.2 结果计算

样品中丙烯酰胺的质量浓度按照公式（3）计算。

$$\rho = \rho_1 \times D \quad (3)$$

式中：

ρ ——样品中丙烯酰胺的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线得到的试样中丙烯酰胺的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室对丙烯酰胺加标浓度分别为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 4.5%~7.9%、0.2%~8.2%、0.2%~3.7%、0.6%~2.7%；实验室间相对标准偏差分别为 8.5%、1.1%、1.1%、2.1%；重复性限分别为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.52 $\mu\text{g/L}$ 、0.55 $\mu\text{g/L}$ 、0.73 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 、0.52 $\mu\text{g/L}$ 、0.59 $\mu\text{g/L}$ 、1.39 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对丙烯酰胺加标浓度分别为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水和工业废水重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~19%、0.4%~4.5%、0.3%~2.6%、0.6%~4.2%；实验室间相对标准偏差分别为 2.3%、6.8%、10%、12%；重复性限分别为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 、0.04 $\mu\text{g/L}$ 、1.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.98 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 、0.11 $\mu\text{g/L}$ 、5.64 $\mu\text{g/L}$ 、5.20 $\mu\text{g/L}$ 。

精密度结果参见附录 B 中表 B.1。

10.2 正确度

6家实验室对丙烯酰胺加标浓度分别为 0.100 µg/L、5.00 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L 的空白样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 88.0%~112%、98.8%~101%、98.2%~102%、99.5%~105%；加标回收率最终值分别为 99.5%±17%、99.8%±2.0%、99.9%±3.0%、102%±5.0%。

6家实验室对丙烯酰胺加标浓度分别为 0.100 µg/L、0.50 µg/L、20.0 µg/L、10.0 µg/L 的地下水、地表水、生活污水和工业废水重复测定 6 次：加标回收率分别为 96.0%~105%、100%~117%、83.0%~107%、88.5%~121%；加标回收率最终值分别为 103%±7.0%、107%±15%、94.8%±20%、100%±24%。

正确度结果参见附录 B 中表 B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应至少分析 1 个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个）应测定 1 个标准曲线的中间点标准溶液，测定结果相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）至少分析 1 个平行样，平行样的相对偏差应在 $\pm 25\%$ 以内。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）至少分析 1 个基体加标样，加标回收率应在 70%~130%之间。

附 录 A
(资料性附录)
基质效应

A.1 基质效应计算方法

采用相同浓度的丙烯酰胺内标在样品和标准溶液中响应的比值来衡量样品的基质效应，计算公式(A.1)如下：

$$ME = A_1/A_0 \times 100\% \quad (\text{A.1})$$

式中：

ME——基质效应，%；

A_0 ——标准溶液中丙烯酰胺内标的峰面积（或峰高）；

A_1 ——样品中相同浓度丙烯酰胺内标的峰面积（或峰高）。

A.2 基质干扰降低方法

样品中存在的大量 Na^+ 、 K^+ 等离子会产生显著基质效应。基质效应大于 150%，或小于 50% 时，应通过样品稀释或氢型阳离子交换柱净化（5.12）降低基质干扰。

稀释方法：将样品混匀，用针式过滤器（5.10）过滤，取一定量样品至试管中，加入水稀释；准确移取 1.0 mL 试样至样品瓶中，加入 2.0 μL 内标使用液（5.9），混匀待测。

氢型阳离子交换柱净化方法：取 5.0 mL 水活化氢型阳离子交换柱（5.12）；将样品混匀，取 5.0 mL 样品，以约 2 mL/min 的流速通过净化柱，弃去初始 2 mL 左右试样，收集余下的试样至试管中；用针式过滤器（5.10）过滤，准确移取 1.0 mL 试样至样品瓶中，加入 2.0 μL 内标使用液（5.9），混匀待测。

附 录 B
(资料性附录)
方法的准确度

表 B.1 方法的精密度

样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测定 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
空白样品	ND	0.10	0.10	4.5~7.9	8.5	0.02	0.03
	ND	5.00	4.99	0.2~8.2	1.1	0.52	0.52
	ND	10.0	9.96	0.2~3.7	1.1	0.55	0.59
	ND	20.0	20.4	0.6~2.7	2.1	0.73	1.39
地下水	ND	0.10	0.10	1.9~19	2.3	0.03	0.03
地表水	ND	0.50	0.53	0.4~4.5	6.8	0.04	0.11
生活污水	ND	20.0	18.9	0.3~2.6	10	1.01	5.64
工业废水	4.90	10.0	14.9	0.6~4.2	12	0.98	5.20

注：ND 表示未检出。

表 B.2 方法的正确度

样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	P (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
空白样品	ND	0.10	88.0~112	99.5	8.5	99.5 ± 17
	ND	5.00	98.8~101	99.8	1.0	99.8 ± 2.0
	ND	10.0	98.2~102	99.9	1.5	99.9 ± 3.0
	ND	20.0	99.5~105	102	2.5	102 ± 5.0
地下水	ND	0.10	96.0~105	103	3.5	103 ± 7.0
地表水	ND	0.50	100~117	107	7.6	107 ± 15
生活污水	ND	20.0	83.0~107	94.8	9.9	94.8 ± 20
工业废水	4.90	10.0	88.5~121	100	12	100 ± 24

注：ND 表示未检出。